

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042557

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
B32B 7/02
B32B 17/06
C09C 1/00
C09C 1/62
C09C 3/06
C09D 5/24
C09D 7/12
C09D183/00
H01B 1/20
H01B 1/22
H01B 5/00
// H05B 33/28

(21)Application number : 2000-224500

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2000

(72)Inventor : TOFUKU JUNJI
YUKINOBU MASAYA

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE SUBSTRATE AND MANUFACTURING METHOD AND EMBROCATION FOR FORMING TRANSPARENT COAT LAYER USED IN THE MANUFACTURING METHOD AND DISPLAY DEVICE WHICH TRANSPARENT CONDUCTIVE SUBSTRATE IS APPLIED FOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive substrate and the manufacturing method, which has functions of static elimination or an shield of an electric field and antireflection, and is superior in scratch strength of a transparent two-layer film, and is capable of reducing costs of manufacture, and to provide an embrocation for forming a transparent coat used in the manufacturing method, and a display device which the transparent conductive substrate is applied for.

SOLUTION: The transparent conductive substrate is provided with the transparent substrate, and the transparent two-layer film consisting of the transparent conductive layer and the transparent coat layer which are sequentially formed on the transparent substrate. The transparent conductive layer contains conductive fine particles of 1-100 nm mean diameter and a binder matrix of silicon oxide as the main component. The transparent coat layer contains the binder matrix of the silicon oxide including one or more kinds of alkyl groups selected from 7-30C long-chain alkyl groups as the main component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a transparence substrate and the transparent conductive base material equipped with the transparence two-layer film which consisted of a transparence conductive layer by which sequential formation was carried out, and a transparence coat layer on this transparence substrate The conductive particle and the binder matrix of silicon oxide whose above-mentioned transparence conductive layer is 1-100nm of mean diameters are used as a principal component. And the transparent conductive base material characterized by using as a principal component the binder matrix of the silicon oxide in which the above-mentioned transparence coat layer contains one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30.

[Claim 2] The transparent conductive base material according to claim 1 with which the above-mentioned conductive particle is characterized by being a transparent conductive oxide particle or/and a noble-metals particle.

[Claim 3] The transparent conductive base material according to claim 2 with which the above-mentioned transparent conductive oxide particle is characterized by being an indium stannic acid ghost or a tin antimonie acid ghost.

[Claim 4] The transparent conductive base material according to claim 2 characterized by the above-mentioned noble-metals particle being either the particle of the noble metals chosen from gold, silver, platinum, palladium, and a rhodium, the alloy particle of these noble metals or a noble-metals coat silver particle to which the coat of the front face was carried out with the above-mentioned noble metals except silver.

[Claim 5] The transparent conductive base material according to claim 4 characterized by the above-mentioned noble-metals coat silver particle being a silver particle to which coating of gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum was carried out.

[Claim 6] The coating liquid for transparence conductive layer formation which uses as a principal component a conductive particle with a mean particle diameter of 1-100nm distributed by a solvent and this solvent in the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 1 is applied on a transparence substrate. Subsequently After applying the coating liquid for transparence coat stratification which uses as a principal component the inorganic binder which consists of the silica sol in which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 was contained, The manufacture approach of the transparent conductive base material characterized by heat-treating.

[Claim 7] The manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 6 that the above-mentioned conductive particle is characterized by being a transparent conductive oxide particle or/and a noble-metals particle.

[Claim 8] The manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 7 that the above-mentioned transparent conductive oxide particle is characterized by being an indium stannic acid ghost or a tin antimononic acid ghost.

[Claim 9] The manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 7 that the above-mentioned noble-metals particle is characterized by being either of the noble-metals coat silver particles to which the coat of the front face was carried out with the particle of the noble metals chosen from gold, silver, platinum, palladium, and a rhodium, the alloy particle of these noble metals, or the above-mentioned noble metals except silver.

[Claim 10] The manufacture approach of the transparent conductive base material according to claim 9 characterized by the above-mentioned noble-metals coat silver particle being a silver particle to which coating of gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum was carried out.

[Claim 11] The manufacture approach of the transparent conductive base material according to claim 6 to 10 characterized by containing in the above-mentioned coating liquid for transparence conductive layer formation the inorganic binder which uses a silica sol as a principal component.

[Claim 12] The coating liquid for transparence coat stratification with which a solvent, the inorganic binder which consists of a silica sol, and the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 are used as a principal component in the coating liquid for transparence coat stratification applied to the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 6, and the blending ratio of coal of the

above-mentioned inorganic binder and an alkyl group content compound is characterized by to be the alkyl group content compound 0.1 - 20 weight sections to the inorganic binder 100 weight section.

[Claim 13] Coating liquid for transparence coat stratification according to claim 12 characterized by being the compound which has the functional group which a hydrolysis nature alkoxy silyl radical or this radical hydrolyzed to intramolecular, and the above-mentioned alkyl group content compound generated to it.

[Claim 14] The display characterized by for a transparent conductive base material according to claim 1 to 5 carrying out that transparence two-layer film side outside, and incorporating it as the above-mentioned front plate in a display equipped with the body of equipment, and the front plate arranged at this front-face side.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is equipped with the transparency two-layer film which consisted of a transparency conductive layer by which sequential formation was carried out, and a transparency coat layer a transparency substrate and on this. For example, the Braun tube (CRT), a plasma display panel (PDP), The transparent conductive base material used for the front plate of displays, such as a fluorescent indicator tube (VFD) and a liquid crystal display (LCD), etc. is started. While having the function of electrification prevention, or electric-field shielding and acid resisting and excelling in the scratch reinforcement of the above-mentioned transparency two-layer film especially It is related with the display with which the coating liquid for transparency coat stratification used for the transparent conductive base material which can also aim at reduction of a manufacturing cost, its manufacture approach, and this manufacture approach, and this transparent conductive base material were applied.

[0002]

[Description of the Prior Art] The environment where many OA equipment must be introduced into office by office automation(OA)-ization in recent years, the display of OA equipment must be faced, and a last date activity must be done is not new recently.

[0003] By the way, when working in contact with the cathode-ray tube (: called the above-mentioned Braun tube CRT) of a computer etc. as an example of OA equipment, the display screen is legible and it is required that there are no adhesion of dust, electric shock shock, etc. by electrification of a CRT front face out of not impressing visual fatigue. Furthermore, in addition to this etc., we are anxious about the bad influence to the body of a low frequency electromagnetic wave generated from CRT, and, recently, such an electromagnetic wave is also wanted not to be revealed outside to CRT.

[0004] As a cure of such electrification prevention or electromagnetic wave leakage

control (electric-field shielding), the approach of forming a transparency conductive layer in front plate front faces, such as CRT, conventionally is taken.

[0005] and -- as the surface electrical resistance of these transparency conductive layer -- antistatic -- 107-1011ohms / ** extent, and electromagnetic wave leakage control are expected preferably below 103ohms / ** still more preferably below 5x103ohms / ** below at least 106ohms / ** at business.

[0006] Then, although some proposals are made from before in order to cope with demands, such as this As an approach low surface electrical resistance is realizable by low cost also in it, the coating liquid for transparency conductive layer formation which distributed the conductive particle in the solvent to the front windshield of CRT After spreading / desiccation, The coating liquid for transparency coat stratification which used inorganic binders, such as a silica sol, as the principal component is applied, and the approach of calcinating at the temperature of about 200 degrees C is learned.

[0007] The approach using this coating liquid for transparency conductive layer formation is far simple compared with the formation approach of other transparency conductive layers, such as vacuum deposition and a spatter, is low, and is a very advantageous approach. [of a manufacturing cost]

[0008] And a transparent conductive oxide particle or metal particles, such as a tin antimonate acid ghost (ATO) and an indium stannate acid ghost (ITO), etc. are used for the above-mentioned conductive particle. since [for example,] the surface electrical resistance of the film obtained serves as 107-1010ohms / ** extent when ATO is applied -- antistatic -- it is used as business.

[0009] Moreover, since 104-106ohms / ** extent is inadequate for covering leakage electric field, the amendment circuit for electric-field cancellation is needed, although the coating liquid for transparency conductive layer formation which applied ITO is used as an object for electric-field shielding for the surface electrical resistance of the film obtained.

[0010] On the other hand, since the low resistance film 102-103ohm/** is obtained, electric-field shielding is possible, although membranous permeability becomes low a little compared with the coating liquid which used ITO in the coating liquid for transparency conductive layer formation to which the above-mentioned metal particle was applied, without using the amendment circuit mentioned above.

[0011] And it is restricted to noble metals, such as the silver and gold which cannot oxidize easily in air as a metal particle applied to the above-mentioned coating liquid for transparency conductive layer formation as shown in JP,8-77832,A, JP,9-55175,A, etc., platinum, a rhodium, and palladium. This is because an oxide coat will surely be formed

in the front face of metal particles, such as this, under an atmospheric-air ambient atmosphere and conductivity good as a transparency conductive layer is no longer acquired, when metal particles other than noble metals, for example, iron, nickel, cobalt, etc. are applied.

[0012] Moreover, on the other hand, in order to make the display screen legible, giving anti-glare treatment to a front plate front face, and suppressing reflection of a screen is also performed. Although made also by the approach to which prepare detailed irregularity and surface diffuse reflection is made to increase, this anti-glare treatment cannot be said as a not much desirable approach, in order that resolution may fall and image quality may fall off, when this approach is used.

[0013] Therefore, it is desirable to perform anti-glare treatment with the interference method which controls the refractive index and thickness of tapetum lucidum so that the reflected light may produce destructive interference to incident light rather.

[0014] In order to acquire a low reflection effect with such an interference method, the two-layer structure film which generally set the optical thickness of the high refractive-index film and the low refractive-index film as $1/4\lambda$, $1/4\lambda$ or $1/2\lambda$, and $1/4\lambda$, respectively is adopted, and the film which consists of the above-mentioned indium stannic acid ghost (ITO) particle is also used as this kind of high refractive-index film.

[0015] In addition, in a metal, among optical constants (n : refractive index, k : extinction coefficient), although the value of n is small, even when the transparency conductive layer which the value of k becomes from a metal particle since it is extremely large compared with ITO etc. is used, the acid-resisting effectiveness by interference of light is acquired by the two-layer structure film like ITO (high refractive-index film).

[0016] Moreover, the property which adjusts that permeability to the predetermined range (40 - 75%) lower than 100%, and raises the contrast of an image is also demand, and it gets down to this kind of transparent conductive base material in recent years so that the display screen may become still more legible in addition to many properties, such as good conductivity mentioned above and a low reflection factor, and blend a color pigment particle etc. with the above-mentioned coating liquid for transparency conductive layer formation in that case is also perform.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, the transparent conductive base material which has the transparency two-layer film which consisted of a transparency conductive layer and a transparency coat layer applies the coating liquid for transparency coat stratification which uses the coating liquid for transparency

conductive layer formation as a principal component for a silica sol etc. after spreading and desiccation on a transparence substrate, as mentioned above, performs heat-treatment of about 200 degrees C, and is manufactured.

[0018] And since the above-mentioned transparence coat layer is using silicon oxide as the principal component, it is formed as comparatively high intensity film of heat-treatment of about 200 degrees C.

[0019] However, some manufacture manufacturers of CRT may be able to perform the above-mentioned heat-treatment temperature only on about 160-degree C conditions from constraint of a facility side etc., it might originate in low-temperature heating, and the reinforcement of a transparence coat layer might become inadequate.

[0020] The coat reinforcement of the transparence two-layer film obtained might become inadequate [the coating liquid smell for transparence conductive layer formation to which the above-mentioned noble-metals particle was applied] similarly. Since a noble-metals particle is inactive chemically compared with conductive oxide particles, such as ITO, and this does not have not much strong association between a noble-metals particle and an inorganic binder matrix, it is considered that the coat reinforcement of the transparence two-layer film falls.

[0021] The place which this invention was made paying attention to such a trouble, and is made into that technical problem is to offer the display with which the coating liquid for transparence coat stratification used for the transparent conductive base material which can also aim at reduction of a manufacturing cost, its manufacture approach, and this manufacture approach, and this transparent conductive base material were applied while having the function of electrification prevention, or electric-field shielding and acid resisting and excelling in the scratch reinforcement (namely, coat reinforcement) of the transparence two-layer film.

[0022]

[Means for Solving the Problem] Namely, invention concerning claim 1 is premised on a transparence substrate and the transparent conductive base material equipped with the transparence two-layer film which consisted of a transparence conductive layer by which sequential formation was carried out, and a transparence coat layer on this transparence substrate. The conductive particle and the binder matrix of silicon oxide whose above-mentioned transparence conductive layer is 1-100nm of mean diameters are used as a principal component. And the above-mentioned transparence coat layer is characterized by using as a principal component the binder matrix of the silicon oxide containing one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30.

[0023] Moreover, invention which invention concerning claim 2 is characterized by the above-mentioned conductive particle being a transparent conductive oxide particle or/and a noble-metals particle on the assumption that the transparent conductive base material concerning invention according to claim 1, and relates to claim 3 is characterized by the above-mentioned transparent conductive oxide particle being an indium stannic acid ghost or a tin antimonite acid ghost a premise [the transparent conductive base material concerning invention according to claim 2].

[0024] Moreover, invention concerning claim 4 is premised on the transparent conductive base material concerning invention according to claim 2. The particle of the noble metals with which the above-mentioned noble-metals particle was chosen from gold, silver, platinum, palladium, and a rhodium, the alloy particle of these noble metals, Or invention which is characterized by being either of the noble-metals coat silver particles to which the coat of the front face was carried out with the above-mentioned noble metals except silver, and relates to claim 5 The above-mentioned noble-metals coat silver particle is characterized by being the silver particle to which coating of gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum was carried out a premise [the transparent conductive base material concerning invention according to claim 4].

[0025] Next, invention concerning claims 6-11 relates to invention which specified the manufacture approach of the above-mentioned transparent conductive base material.

[0026] Namely, invention concerning claim 6 is premised on the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 1. The coating liquid for transparence conductive layer formation which uses as a principal component a conductive particle with a mean particle diameter of 1-100nm distributed by a solvent and this solvent is applied on a transparence substrate. Subsequently After applying the coating liquid for transparence coat stratification which uses as a principal component the inorganic binder which consists of the silica sol in which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 was contained, it is characterized by heat-treating.

[0027] Moreover, invention which invention concerning claim 7 is characterized by the above-mentioned conductive particle being a transparent conductive oxide particle or/and a noble-metals particle on the assumption that the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 6, and relates to claim 8 is characterized by the above-mentioned transparent conductive oxide particle being an indium stannic acid ghost or a tin antimonite acid ghost the premise [the manufacture

approach of a transparent conductive base material according to claim 7].

[0028] Next, invention concerning claim 9 is premised on the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 7. The particle of the noble metals with which the above-mentioned noble-metals particle was chosen from gold, silver, platinum, palladium, and a rhodium, the alloy particle of these noble metals, Or invention which is characterized by being either of the noble-metals coat silver particles to which the coat of the front face was carried out with the above-mentioned noble metals except silver, and relates to claim 10 It is premised on the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 9. The above-mentioned noble-metals coat silver particle Invention which gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum is characterized by being the silver particle by which coating was carried out, and requires it for claim 11 It is characterized by containing the inorganic binder which used the silica sol as the principal component at the above-mentioned coating liquid for transparence conductive layer formation the premise [the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 6 to 10].

[0029] Moreover, invention concerning claims 12 or 13 relates to invention which specified the coating liquid for transparence coat stratification used for the manufacture approach of the above-mentioned transparent conductive base material.

[0030] Namely, invention concerning claim 12 is premised on the coating liquid for transparence coat stratification applied to the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 6. A solvent, the inorganic binder which consists of a silica sol, and the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 are used as a principal component. The blending ratio of coal of the above-mentioned inorganic binder and an alkyl group content compound is characterized by being the alkyl group content compound 0.1 - 20 weight sections to the inorganic binder 100 weight section. Invention concerning claim 13 is characterized by being the compound with which the above-mentioned alkyl group content compound has in intramolecular the functional group which a hydrolysis nature alkoxy silyl radical or this radical hydrolyzed, and was generated a premise [the coating liquid for transparence coat stratification according to claim 12].

[0031] Moreover, invention concerning claim 14 is characterized by for a transparent conductive base material according to claim 1 to 5 carrying out that transparence two-layer film side outside, and incorporating it as the above-mentioned front plate, on the assumption that a display equipped with the body of equipment, and the front plate

arranged at this front-face side.

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

[0033] This invention aims at the improvement of the coat reinforcement of the above-mentioned transparence two-layer film, especially scratch reinforcement in the transparent conductive base material equipped with the transparence two-layer film which consisted of a transparence conductive layer by which sequential formation was carried out, and a transparence coat layer on a transparence substrate. That is, if the front face of the above-mentioned transparence two-layer film is also seen microscopically, detailed irregularity exists and irregularity, such as this, has become one factor which reduces scratch reinforcement.

[0034] Here, scratch reinforcement is scratch-proof reinforcement literally, for example, a steel wool trial, pencil reinforcement, a diamond scratch trial, etc. can estimate.

[0035] And it is found out in the scratch reinforcement of the transparence two-layer film that it can improve remarkably, and this invention is completed, when the above-mentioned transparence coat layer constitutes this from the binder matrix of the silicon oxide containing a long-chain alkyl group. That is, since hydrophobicity is very high, at the time of spreading and desiccation of the coating liquid for transparence coat stratification, orientation of the long-chain alkyl group can be carried out to the outside surface of the transparence coat layer to which the part uses silicon oxide as a principal component, and it can raise the lubricity of a coat in the operation of a long-chain alkyl group which carried out orientation. And even if detailed irregularity exists in a transparence coat layer front face from the lubricity of a coat increasing, it will be thought that the scratch reinforcement can be improved.

[0036] Here, the above-mentioned long-chain alkyl group requires that the carbon number is 7-30 (claim 1). It is because the effectiveness of there being little above-mentioned orientation to a transparence coat layer outside surface a carbon number being less than seven and the lubrication action itself which a long-chain alkyl group will have even if it carries out orientation becoming inadequate, and raising scratch reinforcement is not practical few. Moreover, it is because a problem may be caused in the solubility and the spreading nature of the coating liquid for transparence coat stratification to the coating liquid for transparence coat stratification of the alkyl group content compound which has a long-chain alkyl group and it is not desirable, if the above-mentioned carbon number exceeds 30.

[0037] Moreover, functional-group $[-SiR_1X(OR_2)]_Y$ which a hydrolysis nature alkoxy

silyl radical or this radical hydrolyzed to intramolecular, and the above-mentioned alkyl group content compound generated to it, If it has R_1 and $R_2: C_nH_{2n+1}$, $n=0-4$, $X=0-2$, and $Y=3-X$, in order that the alkoxy silyl radical which carried out [above-mentioned] hydrolysis may combine with a silica powerfully, Association with the long-chain alkyl group part and the binder matrix of silicon oxide which carried out orientation to the transparence coat layer front face becomes firm.

[0038] For example, although the pencil degree of hardness of the transparence two-layer film which consists of a golden-silver two-component system particle and a silicon oxide binder matrix in the following examples 1 of a comparison is 6H, it receives. n-decyl group ($C_{10}H_{21}$ -) and a trimethylsilyl radical $[-Si(OCH_3)_3]$ (in fact) the radical $[-Si(OH)_3]$ hydrolyzed in the coating liquid for transparence coat stratification arises --
**** -- in being the transparence two-layer film of an example 1 with which the binder matrix of the included silicon oxide was applied, it becomes the pencil degree of hardness of 8H, and the outstanding scratch reinforcement is shown.

[0039] The blending ratio of coal of an alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of the carbon numbers 7-30 in the coating liquid for transparence coat stratification here has the alkyl group content compound 0.1 - 20 good weight sections to the inorganic binder 100 weight section which consists of a silica sol, and its 0.3 - 10 weight section is preferably good. If the above-mentioned alkyl group content compound is under the 0.1 weight section, the effectiveness of the above-mentioned long-chain alkyl group is not enough, and since the reinforcement of the binder matrix itself will fall if 20 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0040] Moreover, the above-mentioned conductive particle in this invention requires that the mean particle diameter is 1-100nm (claim 1). It is because dispersion of a visible ray becomes large in the transparence conductive layer formed, so the membranous haze value becomes high too much and is not practical if in the case of less than 1nm manufacture of this particle is difficult and it exceeds 100nm.

[0041] In addition, the mean particle diameter said here shows the mean particle diameter of the particle observed with a transmission electron microscope (TEM).

[0042] And a transparent conductive oxide particle or/and a noble-metals particle are applied to the above-mentioned conductive particle contained in the coating liquid for transparence conductive layer formation of this invention (claims 2 and 7). the above-mentioned transparent conductive oxide particle -- an indium stannic acid ghost or a tin antimonite acid ghost conductivity oxide particle (claims 3 and 8) -- moreover, to the above-mentioned noble-metals particle Either the particle of the noble metals

chosen from gold, silver, platinum, palladium, and a rhodium, the alloy particle of these noble metals or the noble-metals coat silver particle to which the coat of the front face was carried out with the above-mentioned noble metals except silver is applicable (claims 4 and 9).

[0043] Here, when specific resistance, such as silver, gold, platinum, a rhodium, and palladium, is compared, the specific resistance of platinum, a rhodium, and palladium is 10.6 and 5.1 or 10.8micro ohm-cm, respectively, and is considered as it is more advantageous to apply a silver particle metallurgy particle for forming the low transperence conductive layer of surface electrical resistance since it is high compared with 1.62 or 2.2micro ohm-cm of silver and gold.

[0044] However, when an application is restricted from the field of the weatherability that sulfuration and degradation by brine are intense when a silver particle is applied and another side and a golden particle are applied, the problem of the above-mentioned weatherability is lost, but if a cost side is taken into consideration, it cannot necessarily be said that it is the optimal.

[0045] Then, the particle which coated the front face of a silver particle with noble metals other than silver can also be used. For example, this invention person has already proposed the coating liquid for transperence conductive layer formation by which gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum applied the noble-metals coat silver particle (claims 5 and 10) with a mean particle diameter of 1-100nm by which coating was carried out to the front face, and its manufacture approach (refer to JP,11-228872,A and a Japanese Patent Application No. No. 366343 [11 to] specification).

[0046] In addition, as mentioned above, since it is high a little compared with silver and gold, compared with an Ag-Pt system and an Ag-Au-Pt system, an Ag-Au system is desirable [the electric resistance of platinum / as surface electrical resistance of the transperence electric conduction film] in the above-mentioned noble-metals coat silver particle. However, since the complex ingredient of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum is applied as a coating layer of the above-mentioned silver particle front face, even if it applies the above-mentioned Ag-Pt system and an Ag-Au-Pt system, it does not spoil good silver conductivity so remarkably that it becomes below practical use level.

[0047] Next, as for the amount of coatings of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex, in the above-mentioned noble-metals coat silver particle, it is [to set it as the range of the 900 weight sections more than the 100 weight sections desirable still more preferably] good to set it as the range of the 1900 weight sections

more than 5 weight sections to the silver 100 weight section. It is because there is difficulty also in cost while the productivity of a noble-metals coat silver particle gets worse when the protective effect of coating is not seen that film degradation under the effect of ultraviolet rays etc. will tend to take place if the amount of coatings of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex is under 5 weight sections but the 1900 weight sections are exceeded conversely.

[0048] And if the front face of a silver particle is coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, since the silver inside a noble-metals coat silver particle will be protected by gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, weatherability, chemical resistance, ultraviolet resistance, etc. are improved remarkably.

[0049] Next, the coating liquid for transparence conductive layer formation to which the noble-metals particle used in this invention and the transparent conductive oxide particle were applied as a conductive particle can manufacture this by the following approaches, respectively, for example.

[0050] namely, about the coating liquid for transparence conductive layer formation to which the noble-metals particle was applied known approach [for example, Carey-Lea, -- by law, Am.J.Sci., 37 and 47 (1889), Am.J.Sci., and 38(1889)] After preparing the colloidal dispersion liquid of a silver particle, by adding the solution of reducing agents, such as a hydrazine, and an aurate to these dispersion liquid, golden coating is performed to a silver particle and noble-metals coat silver particle dispersion liquid are obtained. In addition, a little dispersant may be added to one side of the colloidal dispersion liquid of a silver particle, and an aurate solution, or both sides at a golden coating process as occasion demands.

[0051] Then, it is desirable to lower the electrolytic concentration in dispersion liquid by approaches, such as dialysis, electrodialysis, the ion exchange, and ultrafiltration. This is because colloid will generally be condensed with an electrolyte if electrolytic concentration is not lowered, and this phenomenon is known also as a Schulze-Hardy rule.

[0052] and the quality governings (particle concentration, moisture concentration, etc.) by addition of concentration dehydration from noble-metals coat silver particle dispersion liquid, an organic solvent, etc. should make it final -- noble-metals coat silver particle content coating liquid is prepared.

[0053] Moreover, about the coating liquid for transparence conductive layer formation to which the transparent conductive oxide particle was applied, after adding a transparent conductive oxide particle and dispersants, such as an indium stannic acid ghost (ITO)

particle and an antimony stannic acid ghost (ATO) particle, to a solvent, distributed processing is performed using a paint shaker, a bead mill, a supersonic wave, etc., and conductive oxide particle dispersion liquid are obtained. An organic solvent etc. is added to these dispersion liquid, quality governings (particle concentration etc.) etc. are performed, and the coating liquid for transparence conductive layer formation containing a transparent conductive oxide particle is prepared.

[0054] Thus, for forming the above-mentioned transparence two-layer film on a transparence substrate, this can be performed by the following approaches using the coating liquid for transparence conductive layer formation in which conductive particles, such as a prepared noble-metals particle or a transparent conductive oxide particle, were contained.

[0055] Namely, the coating liquid for transparence conductive layer formation which uses as a principal component a conductive particle with a mean particle diameter of 1-100nm distributed by a solvent and this solvent On transparence substrates, such as a glass substrate and a plastic plate, a spray coat, a spin coat, It applies by the technique of a wire bar coat, a doctor blade coat, etc. After drying if needed, an overcoat is carried out by the technique of having mentioned above the coating liquid for transparence coat stratification which uses as a principal component the silica sol in which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 was contained.

[0056] Next, after carrying out an overcoat, the coating liquid for transparence coat stratification which heat-treated and carried out the overcoat at the temperature of about 50-250 degrees C is hardened, and the above-mentioned transparence two-layer film is formed (claim 6).

[0057] When an overcoat is carried out by the technique of having mentioned above the coating liquid for transparence coat stratification which uses as a principal component the silica sol in which the above-mentioned alkyl group content compound was contained here, In the gap of the conductive particle layer formed of the coating liquid for transparence conductive layer formation used as a principal component, the conductive particle applied beforehand The above-mentioned silica sol liquid which carried out the overcoat (this silica sol liquid with which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 was contained by heat-treatment) the binder matrix which uses the silicon oxide containing the above-mentioned alkyl group as a principal component -- becoming -- conductive improvement, improvement in coat reinforcement, and much more improvement in weatherability are attained by coincidence because a

binder matrix finally combines [penetration and] with a substrate and a conductive particle firmly.

[0058] Moreover, the reflection factor of the transparence two-layer film can fall the reflection factor of the transparence two-layer film sharply according to the transparence two-layer membrane structure of a transparence conductive layer and a transparence coat layer by which the conductive particle was distributed in the binder matrix.

[0059] And even if the binder matrix of the silicon oxide which does not contain a long-chain alkyl group is used for optical properties, such as reflection of the above-mentioned transparence two-layer film and transparency, they show the same outstanding property as the case where the above-mentioned long-chain alkyl group is included. This reason is considered for the optical constant of a binder matrix to hardly change even if it introduces a long-chain alkyl group to the binder matrix of silicon oxide.

[0060] As this silica sol in which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 here was contained n-octyl trimethoxysilane, n-octyl triethoxysilane, n-decyltrimetoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, n-octadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl methyl dimethoxysilane, The polymerization object to which water and an acid catalyst were added to an alkyl group content silicon compound and alt.alkyl silicate, such as n-octadecyl triethoxysilane, it hydrolyzed, and dehydration condensation polymerization was advanced, Or the mixture which added the above-mentioned alkyl group content silicon compound can be used for the polymerization object (silica sol) which water and an acid catalyst were added [object] to the alkyl silicate solution of marketing to which the polymerization was already advanced to 4 - a pentamer, and advanced hydrolysis and dehydration condensation polymerization further.

[0061] Although it will hydrolyze within several hours - several day if a part for the alkoxy silyl base of the above-mentioned alkyl group content silicon compound is added by the silica sol, as for the above-mentioned coating liquid for transparence coat stratification, using after this hydrolysis is desirable. In addition, if dehydration condensation polymerization advances, since solution viscosity will rise and it will finally solidify, about the degree of dehydration condensation polymerization, it prepares at the place below the upper limit viscosity which can be applied on transparence substrates, such as a glass substrate and a plastic plate. However, especially if the degree of dehydration condensation polymerization is the level not more than it, it will not be specified.

[0062] And at the time of heating baking of the transparence two-layer film, a dehydration condensation polymerization reaction completes mostly the alkyl silicate hydrolysis polymerization object containing the above-mentioned long-chain alkyl group, and it becomes the hard silicate film (film which uses as a principal component the binder matrix of the silicon oxide containing one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30).

[0063] In addition, it is also possible to add a magnesium flux particle, alumina sol, a titania sol, a zirconia sol, etc. to the above-mentioned silica sol in which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 was contained, to adjust the refractive index of a transparence coat layer, and to change the reflection factor of the transparence two-layer film.

[0064] Moreover, in addition to the conductive particle of 1-100nm of mean diameters distributed by a solvent and this solvent, in the formation process of the above-mentioned transparence conductive layer, the coating liquid for transparence conductive layer formation which blended the silica sol liquid as an inorganic binder component which constitutes a binder matrix may be used (claim 11). The coating liquid for transparence conductive layer formation in which silica sol liquid is contained also in this case is applied, and the same transparence two-layer film is obtained by carrying out an overcoat by the technique of having mentioned above the coating liquid for transparence coat stratification, after making it dry if needed.

[0065] Furthermore, in addition to a conductive particle with a mean particle diameter of 1-100nm distributed by a solvent and this solvent, in the formation process of the above-mentioned transparence conductive layer, the coating liquid for transparence conductive layer formation which blended macromolecule resin may be used. If macromolecule resin is added, the conductive particle in the coating liquid for transparence conductive layer formation will be stabilized, and it will become possible to lengthen pot life of the coating liquid for transparence conductive layer formation. However, since there is an inclination for the reinforcement of the transparence electric conduction film obtained and weatherability to worsen a little, cautions are required on the occasion of application.

[0066] Moreover, in order to adjust the permeability of the above-mentioned transparence two-layer film to the predetermined range (40 - 75%) lower than 100% and to make the display screen legible, a color pigment particle etc. may be blended with the above-mentioned coating liquid for transparence conductive layer formation. One or more sorts of particles chosen from carbon, black titanium oxide, titanium nitride, a

multiple oxide pigment, cobalt violet, a molybdenum orange, ultramarine blue, Berlin blue, the Quinacridone system pigment, an anthraquinone system pigment, a perylene system pigment, an isoindolinone system pigment, azo pigment, phthalocyanine pigment, etc. can be used for the above-mentioned colored pigment particle.

[0067] As explained above, since the transparent conductive base material concerning this invention has electrification prevention or an electric-field shielding effect while it has the coat reinforcement and weatherability superior to conventionally and has the outstanding acid-resisting effectiveness and the outstanding transmitted-light profile, it can be used for the front plate of displays, such as CRT, a plasma display panel (PDP), a fluorescent indicator tube (VFD), a field emission display (FED), an electroluminescence display (ELD), and a liquid crystal display (LCD), etc.

[0068]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained concretely, this invention is not limited to these examples. Moreover, "%" in the text shows "% of the weight" except for permeability, a reflection factor, and haze (% of a value), and the "section" shows the "weight section."

[0069] Carey-Lea of the [example 1] above-mentioned -- the colloidal dispersion liquid of a silver particle was prepared by law.

[0070] After adding 39g of iron(II) sulfate water solutions, and the mixed liquor of 48g of 37.5% sodium-citrate water solutions to 33g of silver-nitrate water solutions 23% 9% and specifically filtering and washing sediment, pure water was added and the colloidal dispersion liquid (Ag:0.15%) of a silver particle was prepared.

[0071] In addition in 60g of colloidal dispersion liquid of this silver particle, the colloidal dispersion liquid of a noble-metals coat silver particle was obtained, stirring 8.0g of 1% water solutions of hydrazine 1 hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4\text{andH}_2\text{O}$), 480g (Au:0.075%) of auric acid potassium $[\text{KAu}(\text{OH})_4]$ water solutions, and the mixed liquor of 0.2g of 1% macromolecule dispersant water solutions.

[0072] After desalting the colloidal dispersion liquid of this noble-metals coat silver particle with ion exchange resin (Mitsubishi Chemical trade name diamond ion SK1B, SA20AP), Perform ultrafiltration and in the concentration liquid of the obtained noble-metals coat silver particle Ethanol (EA), Propylene glycol monomethyl ether (PGM), diacetone alcohol (DAA), The formamide (FA) was added and the coating liquid for transparence conductive layer formation (Ag:0.08%, Au:0.32%, water: 10.7%, EA:53.8%, PGM:25%, DAA:10%, FA:0.1%) in which the noble-metals coat silver particle was contained was obtained.

[0073] As a result of observing the obtained coating liquid for transparence conductive

layer formation with a transmission electron microscope, the mean particle diameter of a noble-metals coat silver particle was 7.5nm.

[0074] This coating liquid for transparence conductive layer formation next, on the glass substrate (soda lime glass with a thickness of 3mm) heated by 40 degrees C After carrying out a spin coat (for 150rpm and 60 seconds), the spin coat (for 150rpm and 60 seconds) of the coating liquid for transparence coat stratification is carried out continuously. Furthermore, the transparence conductive layer which is made to harden 180 degrees C for 20 minutes, and consists of the binder matrix of a noble-metals coat silver particle and silicon oxide, The glass substrate with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 1, was obtained.

[0075] Here, the above-mentioned coating liquid for transparence coat stratification is the following, and has been made and obtained.

[0076] The 19.6 sections, the ethanol 57.8 section, the 1% nitric-acid water-solution 7.9 section, and the pure-water 14.7 section are used for methyl silicate 51 (trade name by the COL coat company). SiO₂ (silicon oxide) solid-content concentration first, at 10% Weight average molecular weight prepared the thing of 1190, finally, it diluted with the mixture (IPA/NBA=3/1) of isopropyl alcohol (IPA) and n-butanol (NBA), and silica sol liquid was obtained so that SiO₂ solid-content concentration might become 0.8%. In this silica sol liquid, it added so that n-decyltrimetoxysilane [C₁₀H₂₁Si (OCH₃)₃] might serve as the 0.3 weight section to the inorganic binder (SiO₂) 100 weight section in silica sol liquid, and in it, the coating liquid for transparence coat stratification was obtained.

[0077] And the film property (the standard deviation of surface electrical resistance, visible-ray transmission, and transmission, a haze value, a bottom reflection factor / bottom wavelength, pencil degree of hardness) of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0078] In addition, the above-mentioned bottom reflection factor means the minimum reflection factor in the reflective profile of a transparent conductive base material, and bottom wavelength means wavelength [in / in a reflection factor / the minimum].

[0079] Moreover, the above-mentioned pencil degree of hardness lengthened Rhine with the pencil of the degree of hardness of H-9H under 1kg of loads on the transparence two-layer film front face, and observed and evaluated the abrasion.

[0080] Moreover, the permeability of only the transparence two-layer film which does not contain the transparence substrate (glass substrate) in each wavelength in every

5nm of a visible-ray wavelength region (380-780nm) in Table 1 is the following, and is made and called for. permeability (%) =[(permeability measured whole transparence substrate)/(permeability of transparence substrate)] x100 [namely,] of only the transparence two-layer film which does not contain a transparence substrate -- here, especially in this specification, unless reference is made, as permeability, the value of the permeability of only the transparence two-layer film which does not contain a transparence substrate is used.

[0081] Moreover, the surface electrical resistance of the transparence two-layer film was measured using Mitsubishi Chemical surface-electrical-resistance meter RORESUTA AP (MCP-T400).

[0082] Moreover, the above-mentioned Hayes value and visible-ray permeability were measured using the Murakami Color Research Laboratory hazemeter (HR-200), and the standard deviation of the above-mentioned reflection factor and permeability was measured using the spectrophotometer (U-4000) by Hitachi, Ltd. Moreover, the JEOL transmission electron microscope is estimating the particle size of the noble-metals coat silver particle which is a conductive particle.

[0083] It carries out like an example 1 except having added and having obtained the coating liquid for transparence coat stratification in the [example 2] example 1 so that n-decyltrimetoxysilane might serve as the 1.0 weight section to the inorganic binder (SiO₂) 100 weight section in silica sol liquid. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 2, was obtained.

[0084] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0085] It carries out like an example 1 except having added and having obtained the coating liquid for transparence coat stratification in the [example 3] example 1 so that n-decyltrimetoxysilane might serve as the 5.0 weight sections to the inorganic binder (SiO₂) 100 weight section in silica sol liquid. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was

contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 3, was obtained.

[0086] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0087] In the [example 4] example 2, it carries out like an example 2 except having added the acrylic macromolecule resin 0.01 weight section in the coating liquid 100 weight section for transparence conductive layer formation. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and giant-molecule resin and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 4, was obtained.

[0088] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0089] The coating liquid for transparence coat stratification in the [example 5] example 1 It carries out like an example 1 except having added and obtained so that n-octyl trimethoxysilane $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ might serve as the 0.5 weight section to the inorganic binder (SiO_2) 100 weight section in silica sol liquid. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 5, was obtained.

[0090] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0091] It carries out like an example 1 except having added and having obtained the coating liquid for transparence coat stratification in the [example 6] example 1 so that n-octyl trimethoxysilane might serve as the 1.0 weight section to the inorganic binder (SiO_2) 100 weight section in silica sol liquid. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 6, was

obtained.

[0092] The above-mentioned film property of the transperence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0093] The above-mentioned coating liquid for transperence coat stratification in the [example 7] example 1 It carries out like an example 1 except having added and obtained so that n-hexadecyl trimethoxysilane [$C_{16}H_{33}Si(OCH_3)_3$] might serve as the 1.0 weight section to the inorganic binder (SiO_2) 100 weight section in silica sol liquid. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and the transperence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transperence two-layer film which consisted of transperence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 7, was obtained.

[0094] The above-mentioned film property of the transperence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0095] After mixing 20.0g (SUFP-HX, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. make) of ITO particles with a [example 8] mean particle diameter of 30nm, and 1.5g of dispersants with ethanol 78.5g, paint shaker distribution was performed with zirconia beads, and ITO particle dispersion liquid with a distributed particle size of 105nm were obtained.

[0096] Ethanol (EA), propylene glycol monomethyl ether (PGM), and diacetone alcohol (DAA) were added to these ITO particle dispersion liquid, and the coating liquid for transperence conductive layer formation (ITO:2.0%, EA:82.8%, PGM:10.0%, DAA:5.0%) in which the ITO particle was contained was obtained.

[0097] And it carries out like an example 2 except having used the coating liquid for transperence conductive layer formation in which the above-mentioned ITO particle was contained as coating liquid for transperence conductive layer formation in the example 2. The ITO particle which is a conductive particle, and the transperence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The glass substrate with the transperence two-layer film which consisted of transperence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained, i.e., the transparent conductive base material concerning an example 8, was obtained.

[0098] The above-mentioned film property of the transperence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0099] It carries out like an example 1 except having used the silica sol liquid with which the long-chain alkyl group content silicon compound (n-decyltrimetoxysilane) is

not added as coating liquid for transparence coat stratification in the [example 1 of comparison] example 1. The transparent conductive base material concerning a glass substrate 1, i.e., the example of a comparison, with the transparence two-layer film which consisted of a noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, a transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, and a transparence coat layer which consists of the silicate film which uses silicon oxide as a principal component was obtained.

[0100] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0101] It carries out like an example 4 except having used the silica sol liquid with which the long-chain alkyl group content silicon compound (n-decyltrimetoxysilane) is not added as coating liquid for transparence coat stratification in the [example 2 of comparison] example 4. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and giant-molecule resin and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The transparent conductive base material concerning a glass substrate 2, i.e., the example of a comparison, with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses silicon oxide as a principal component was obtained.

[0102] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0103] In the [example 3 of comparison] example 1 the coating liquid for transparence coat stratification It carries out like an example 1 except having added and obtained so that n-hexyl trimethoxysilane [$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] might serve as the 1.0 weight section to the inorganic binder (SiO_2) 100 weight section in silica sol liquid. The noble-metals coat silver particle which is a conductive particle, and the transparence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, The transparent conductive base material concerning a glass substrate 3, i.e., the example of a comparison, with the transparence two-layer film which consisted of transparence coat layers which consist of the silicate film which uses as a principal component the silicon oxide in which the long-chain alkyl group was contained was obtained.

[0104] The above-mentioned film property of the transparence two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0105] It carries out like an example 8 except having used the silica sol liquid with which the long-chain alkyl group content silicon compound (n-decyltrimetoxysilane) is not added as coating liquid for transparence coat stratification in the [example 4 of comparison] example 8. The transparent conductive base material concerning a glass

substrate 4, i.e., the example of a comparison, with the transperence two-layer film which consisted of an ITO particle which is a conductive particle, a transperence conductive layer which consists of the binder matrix of silicon oxide, and a transperence coat layer which consists of the silicate film which uses silicon oxide as a principal component was obtained.

[0106] The above-mentioned film property of the transperence two-layer film formed on the glass substrate is shown in Table 1.

[0107]

[Table 1]

	微粒子 の種類	金含有量	透明コート層形成用塗布液		表面抵抗 (Ω/\square)	可視光線 透過率 (%)	透過率の 標準偏差 (注3)	ヘーズ 値 (%)	ポトム反射率 (%)/ポトム波長 (nm)	鉛筆硬度	
			アルキル基含有化合物								
			長鎖7メチル基 $C_{10}H_{21}$ メチル基(注1)	配合比 (注2)							
実施例1	Ag-Au	80重量%	$C_{10}H_{21}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	0.3	195	80.5	1.42	0.1	0.04/570	8H
実施例2	Ag-Au	80重量%	$C_{10}H_{21}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	1.0	192	80.1	1.46	0.1	0.09/575	8H
実施例3	Ag-Au	80重量%	$C_{10}H_{21}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	5.0	203	80.9	1.50	0.1	0.12/575	8H
実施例4	Ag-Au	80重量%	$C_{10}H_{21}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	1.0	210	80.3	1.51	0.1	0.18/585	8H
実施例5	Ag-Au	80重量%	$C_9H_{17}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	0.5	189	79.9	1.53	0.1	0.03/570	8H
実施例6	Ag-Au	80重量%	$C_9H_{17}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	1.0	197	80.5	1.45	0.1	0.08/580	8H
実施例7	Ag-Au	80重量%	$C_{10}H_{21}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	1.0	223	81.3	1.40	0	0.22/560	8H
実施例8	ITO	-	$C_{10}H_{21}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	1.0	15600	100	-	0.1	0.83/595	9H
比較例1	Ag-Au	80重量%	なし	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	0	199	80.6	1.45	0.1	0.16/570	6H
比較例2	Ag-Au	80重量%	なし	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	0	213	80.8	1.52	0.1	0.17/565	3H
比較例3	Ag-Au	80重量%	$C_9H_{13}-$	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	1.0	193	80.1	1.47	0.1	0.06/565	6H
比較例4	ITO	-	なし	$-\text{Si}(\text{OR})_3$	0	15000	100	-	0.1	0.85/590	7H

注1：Rはメチル基

注2：無機バインダー (SiO_2) 100重量部に対するアルキル基含有化合物の重量部

注3：可視光線長域 (380~780nm) の5nmおきの各波長における透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率 (%) に対する値である。

Change was not seen although the surface-electrical-resistance value of the transperence two-layer film which was immersed in brine 5% for 24 hours, and formed the transparent conductive base material concerning the "chemical-proof trial" examples 1-7 and the transparent conductive base material concerning the examples 1-3 of a comparison on the transperence substrate (glass substrate), and the membranous appearance were investigated.

[0108] "Criticism **"

(1) The surface electrical resistance (ω /**) and the visible-ray permeability of the transparence two-layer film concerning examples 1-7 show the property which was very excellent like the value of the transparence two-layer film concerning the examples 1-3 of a comparison so that clearly from the result shown in Table 1. Moreover, also in the comparison of an example 8 and the example 4 of a comparison, it is the same.

[0109] Next, about the pencil degree of hardness of the transparence two-layer film concerning examples 1-7, the value (3H-6H) of the transparence two-layer film concerning the examples 1-3 of a comparison was excelled, and it was the same also in the comparison of an example 8 and the example 4 of a comparison.

[0110] That is, it is checked by having introduced the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 into the transparence coat layer in each example that the coat reinforcement of the transparence two-layer film is improved sharply.

(2) Moreover, it is also checked that the transparence two-layer film concerning examples 1-7 has the weatherability which was excellent like the value of the transparence two-layer film applied to the examples 1-3 of a comparison even if the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 is introduced into a transparence coat layer from the result of the above-mentioned chemical-proof trial.

[0111]

[Effect of the Invention] Since the transparence coat layer which constitutes one side of the transparence two-layer film is using as the principal component the binder matrix of the silicon oxide containing one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 according to the transparent conductive base material concerning invention according to claim 1 to 5, it has the coat reinforcement (scratch reinforcement) which was excellent compared with the conventional transparent conductive base material, and has good conductivity, weatherability, and the outstanding acid-resisting effectiveness.

[0112] According to the manufacture approach of the transparent conductive base material concerning invention according to claim 6 to 11, the coating liquid for transparence conductive layer formation which uses as a principal component a conductive particle with a mean particle diameter of 1-100nm distributed by a solvent and this solvent is applied on a transparence substrate. Moreover, subsequently After applying the coating liquid for transparence coat stratification which uses as a principal component the inorganic binder which consists of the silica sol in which the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 was contained, Since it is heat-treating,

it has the effectiveness that it is low cost and the transparent conductive base material concerning claims 1-5 can be manufactured simple.

[0113] Moreover, according to the coating liquid for transparence coat stratification concerning invention according to claim 12 to 13 A solvent, the inorganic binder which consists of a silica sol, and the alkyl group content compound which has one or more kinds of alkyl groups chosen from the long-chain alkyl group of carbon numbers 7-30 are used as a principal component. Since the blending ratio of coal of the above-mentioned inorganic binder and an alkyl group content compound is set as the alkyl group content compound 0.1 - 20 weight sections to the inorganic binder 100 weight section, it has effectiveness applicable to manufacture of the transparent conductive base material concerning claims 1-5.

[0114] Furthermore, according to the display concerning invention according to claim 14, since a transparent conductive base material according to claim 1 to 5 carries out the transparence two-layer film side outside and is incorporated as a front plate, surface reflection of the display screen is controlled and high electrification prevention or an electric-field shielding effect is provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42557

(P2002-42557A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 3 K 0 0 7
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
	17/06		4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/00		C 0 9 C 1/00	4 J 0 3 8
	1/62		5 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-224500(P2000-224500)

(22) 出願日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 東福 淳司

千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友

金属鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 行延 雅也

千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友

金属鉱山株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100095223

弁理士 上田 章三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性基材とその製造方法およびこの製造方法に用いられる透明コート層形成用塗布液と透明導電性基材が適用された表示装置

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止若しくは電界シールドと反射防止の機能を有し、透明2層膜のスクラッチ強度に優れかつ製造コストの低減も図れる透明導電性基材とその製造方法およびこの製造方法に用いられる透明コート層形成用塗布液とこの透明導電性基材が適用された表示装置を提供する。

【解決手段】 透明基板、およびこの透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材であって、上記透明導電層が平均粒径1～100nmの導電性微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスとを主成分とし、かつ上記透明コート層が炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスを主成分としていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材において、

上記透明導電層が平均粒径 1～100 nm の導電性微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスとを主成分とし、かつ、上記透明コート層が炭素数 7～30 の長鎖アルキル基から選択された 1 種類以上のアルキル基を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスを主成分としていることを特徴とする透明導電性基材。

【請求項 2】上記導電性微粒子が、透明導電性酸化物微粒子または／および貴金属微粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性基材。

【請求項 3】上記透明導電性酸化物微粒子が、インジウム錫酸化物または錫アンチモン酸化物であることを特徴とする請求項 2 記載の透明導電性基材。

【請求項 4】上記貴金属微粒子が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムから選択された貴金属の微粒子、これら貴金属の合金微粒子、あるいは、銀を除く上記貴金属により表面がコートされた貴金属コート銀微粒子のいずれかであることを特徴とする請求項 2 記載の透明導電性基材。

【請求項 5】上記貴金属コート銀微粒子が、金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた銀微粒子であることを特徴とする請求項 4 記載の透明導電性基材。

【請求項 6】請求項 1 記載の透明導電性基材の製造方法において、
溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1～100 nm の導電性微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を透明基板上に塗布し、次いで、炭素数 7～30 の長鎖アルキル基から選択された 1 種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれたシリカゾルから成る無機バインダーを主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とする透明導電性基材の製造方法。

【請求項 7】上記導電性微粒子が、透明導電性酸化物微粒子または／および貴金属微粒子であることを特徴とする請求項 6 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 8】上記透明導電性酸化物微粒子が、インジウム錫酸化物または錫アンチモン酸化物であることを特徴とする請求項 7 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 9】上記貴金属微粒子が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムから選択された貴金属の微粒子、これら貴金属の合金微粒子、あるいは、銀を除く上記貴金属により表面がコートされた貴金属コート銀微粒子のいずれかであることを特徴とする請求項 7 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 10】上記貴金属コート銀微粒子が、金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされ

た銀微粒子であることを特徴とする請求項 9 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 11】上記透明導電層形成用塗液にシリカゾルを主成分とする無機バインダーが含まれていることを特徴とする請求項 6～10 のいずれかに記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 12】請求項 6 記載の透明導電性基材の製造方法に適用される透明コート層形成用塗布液において、
溶媒、シリカゾルから成る無機バインダー、および、炭素数 7～30 の長鎖アルキル基から選択された 1 種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物を主成分とし、上記無機バインダーとアルキル基含有化合物の配合割合が、無機バインダー 100 重量部に対しアルキル基含有化合物 0.1～20 重量部であることを特徴とする透明コート層形成用塗布液。

【請求項 13】上記アルキル基含有化合物が、分子内に加水分解性アルコキシシリル基またはこの基が加水分解して生成した官能基を有する化合物であることを特徴とする請求項 12 記載の透明コート層形成用塗布液。

【請求項 14】装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置において、
上記前面板として、請求項 1～5 のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明基板とこの上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備え、例えば、ブラウン管 (CRT)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、蛍光表示管 (VFD)、液晶ディスプレイ (LCD) 等表示装置の前面板等に利用される透明導電性基材に係り、特に、帯電防止若しくは電界シールドと反射防止の機能を有し、かつ、上記透明 2 層膜のスクラッチ強度に優れていると共に、製造コストの低減も図れる透明導電性基材とその製造方法およびこの製造方法に用いられる透明コート層形成用塗布液とこの透明導電性基材が適用された表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のオフィスオートメーション (OA) 化によりオフィスに多くの OA 機器が導入され、OA 機器のディスプレイと向き合って終日作業を行わねばならないという環境が最近珍しくない。

【0003】ところで、OA 機器の一例としてコンピュータの陰極線管 (上記ブラウン管とも称する: CRT) 等に接して仕事を行う場合、表示画面が見やすく、視覚疲労を感じさせないことの外に、CRT 表面の帯電によるほこりの付着や電撃ショック等がないことが要求されている。更に、これ等に加えて最近では CRT から発生する低周波電磁波の人体に対する悪影響が懸念され、こ

のような電磁波が外部に漏洩しないことも CRT に対して望まれている。

【0004】このような帯電防止や電磁波漏洩防止（電界シールド）の対策として、従来、CRT等の前面板表面に透明導電層を形成する等の方法が採られている。

【0005】そして、これら透明導電層の表面抵抗として帯電防止用には $10^7 \sim 10^{11} \Omega/\square$ 程度、また、電磁波漏洩防止用には少なくとも $10^6 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $5 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは $10^3 \Omega/\square$ 以下が望まれている。

【0006】そこで、これ等要求に対処するため、従来よりいくつかの提案がなされているが、その中でも低コストで低い表面抵抗を実現できる方法として、導電性微粒子を溶媒中に分散した透明導電層形成用塗液を CRT の前面ガラスに塗布・乾燥後、シリカゾル等の無機バインダーを主成分とした透明コート層形成用塗布液を塗布し、 200°C 程度の温度で焼成する方法が知られている。

【0007】この透明導電層形成用塗液を用いた方法は、真空蒸着やスパッタ法等他の透明導電層の形成方法に比べてはるかに簡便であり、製造コストも低く、極めて有利な方法である。

【0008】そして、上記導電性微粒子には、錫アンチモン酸化物（ATO）やインジウム錫酸化物（ITO）等の透明導電性酸化物微粒子あるいは金属微粒子等が用いられている。例えば、ATOが適用された場合、得られる膜の表面抵抗は $10^7 \sim 10^{10} \Omega/\square$ 程度となるため帯電防止用として用いられる。

【0009】また、ITOを適用した透明導電層形成用塗液は電界シールド用として利用されているが、得られる膜の表面抵抗が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ 程度で漏洩電界を遮蔽するには不十分なため電界キャンセル用の補正回路が必要となる。

【0010】他方、上記金属微粒子が適用された透明導電層形成用塗液では、ITOを用いた塗液に比べ、若干、膜の透過率が低くなるが、 $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ という低抵抗膜が得られるため、上述した補正回路を用いることなく電界シールドが可能である。

【0011】そして、上記透明導電層形成用塗液に適用される金属微粒子としては、特開平 8-77832 号公報や特開平 9-55175 号公報等に表示されるように空气中で酸化され難い、銀、金、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属に限られている。これは、貴金属以外の金属微粒子、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等が適用された場合、大気雰囲気下でこれ等金属微粒子の表面に酸化物被膜が必ず形成されてしまい透明導電層として良好な導電性が得られなくなるからである。

【0012】また、一方では表示画面を見易くするために、前面板表面に防眩処理を施して画面の反射を抑えることも行われている。この防眩処理は、微細な凹凸を設

けて表面の拡散反射を増加させる方法によってもなされるが、この方法を用いた場合、解像度が低下して画質が落ちるためあまり好ましい方法とはいえない。

【0013】従って、むしろ反射光が入射光に対して破壊的干渉を生ずるように、透明被膜の屈折率と膜厚とを制御する干渉法によって防眩処理を行うことが好ましい。

【0014】このような干渉法により低反射効果を得るため、一般的には高屈折率膜と低屈折率膜の光学膜厚をそれぞれ $1/4\lambda$ と $1/4\lambda$ 、あるいは $1/2\lambda$ と $1/4\lambda$ に設定した二層構造膜が採用されており、前述のインジウム錫酸化物（ITO）微粒子からなる膜もこの種の高屈折率膜として用いられている。

【0015】尚、金属においては、光学定数（ $n-i$ 、 k 、 n ：屈折率、 $i^2=-1$ 、 k ：消衰係数）のうち、 n の値は小さいが k の値が ITO 等と比べ極端に大きいため、金属微粒子からなる透明導電層を用いた場合でも、ITO（高屈折率膜）と同様に、二層構造膜で光の干渉による反射防止効果が得られる。

【0016】また、近年、この種の透明導電性基材には、上述した良好な導電性、低反射率等の諸特性に加えて、表示画面が更に見やすくなるようにその透過率を 100% より低い所定範囲（40～75%）に調整して画像のコントラストを向上させる特性も要請されており、その場合、上記透明導電層形成用塗液に着色顔料微粒子等を配合することも行われている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】このように透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を有する透明導電性基材は、上述したように透明導電層形成用塗液を透明基板上に塗布、乾燥後、シリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布し、 200°C 程度の加熱処理を施して製造されている。

【0018】そして、上記透明コート層は酸化ケイ素を主成分としているため、 200°C 程度の加熱処理により比較的高強度な膜として形成される。

【0019】しかし、CRT の製造メーカーによっては、設備面等の制約から上記加熱処理温度を 160°C 程度の条件でしか行えない場合があり、低温加熱に起因して透明コート層の強度が不十分となることがあった。

【0020】同様に、上記貴金属微粒子が適用された透明導電層形成用塗液においても、得られる透明 2 層膜の被膜強度が不十分となることがあった。これは、ITO 等の導電性酸化物微粒子と比べて貴金属微粒子は化学的に不活性なことから、貴金属微粒子と無機バインダーマトリックス間の結合があまり強くないため、透明 2 層膜の被膜強度が低下するものと考えられる。

【0021】本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、帯電防止若しくは電界シールドと反射防止の機能を有し、透明 2 層膜のス

クラッチ強度（すなわち被膜強度）に優れていると共に、製造コストの低減も図れる透明導電性基材とその製造方法およびこの製造方法に用いられる透明コート層形成用塗布液とこの透明導電性基材が適用された表示装置を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る発明は、透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材を前提とし、上記透明導電層が平均粒径1～100nmの導電性微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスとを主成分とし、かつ、上記透明コート層が炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスを主成分としていることを特徴とするものである。

【0023】また、請求項2に係る発明は、請求項1記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記導電性微粒子が、透明導電性酸化物微粒子または／および貴金属微粒子であることを特徴とし、請求項3に係る発明は、請求項2記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記透明導電性酸化物微粒子が、インジウム錫酸化物または錫アンチモン酸化物であることを特徴とする。

【0024】また、請求項4に係る発明は、請求項2記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記貴金属微粒子が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムから選択された貴金属の微粒子、これら貴金属の合金微粒子、あるいは、銀を除く上記貴金属により表面がコートされた貴金属コート銀微粒子のいずれかであることを特徴とし、請求項5に係る発明は、請求項4記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記貴金属コート銀微粒子が、金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた銀微粒子であることを特徴とするものである。

【0025】次に、請求項6～11に係る発明は上記透明導電性基材の製造方法を特定した発明に関する。

【0026】すなわち、請求項6に係る発明は、請求項1記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1～100nmの導電性微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を透明基板上に塗布し、次いで、炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれたシリカゾルから成る無機バインダーを主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とするものである。

【0027】また、請求項7に係る発明は、請求項6記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記導電性微粒子が、透明導電性酸化物微粒子または／および貴金属微粒子であることを特徴とし、請求項8に係る発明は、請求項7記載の透明導電性基材の製造方法を前提と

し、上記透明導電性酸化物微粒子が、インジウム錫酸化物または錫アンチモン酸化物であることを特徴としている。

【0028】次に、請求項9に係る発明は、請求項7記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記貴金属微粒子が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムから選択された貴金属の微粒子、これら貴金属の合金微粒子、あるいは、銀を除く上記貴金属により表面がコートされた貴金属コート銀微粒子のいずれかであることを特徴とし、また、請求項10に係る発明は、請求項9記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記貴金属コート銀微粒子が、金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた銀微粒子であることを特徴とし、請求項11に係る発明は、請求項6～10のいずれかに記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記透明導電層形成用塗液にシリカゾルを主成分とした無機バインダーが含まれていることを特徴とするものである。

【0029】また、請求項12または13に係る発明は上記透明導電性基材の製造方法に用いられる透明コート層形成用塗布液を特定した発明に関する。

【0030】すなわち、請求項12に係る発明は、請求項6記載の透明導電性基材の製造方法に適用される透明コート層形成用塗布液を前提とし、溶媒、シリカゾルから成る無機バインダー、および、炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物を主成分とし、上記無機バインダーとアルキル基含有化合物の配合割合が、無機バインダー100重量部に対しアルキル基含有化合物0.1～20重量部であることを特徴とし、請求項13に係る発明は、請求項12に記載の透明コート層形成用塗布液を前提とし、上記アルキル基含有化合物が、分子内に加水分解性アルコキシシリル基またはこの基が加水分解して生成した官能基を有する化合物であることを特徴とする。

【0031】また、請求項14に係る発明は、装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置を前提とし、上記前面板として、請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明2層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とするものである。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0033】本発明は、透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材において、上記透明2層膜の被膜強度、特にスクラッチ強度の改善を目的としている。すなわち、上記透明2層膜の表面も微視的に見れば微細な凹凸が存在しこれ等凹凸がスクラッチ強度を低下させる一つの要因になっている。

【0034】ここで、スクラッチ強度とは、文字通り耐擦過強度で、例えば、スチールウール試験、鉛筆強度、ダイヤモンドスクラッチ試験等で評価できる。

【0035】そして、本発明は、上記透明コート層についてこれを長鎖アルキル基を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスで構成した場合、透明2層膜のスクラッチ強度を著しく向上できることが見出されて完成されている。すなわち、長鎖アルキル基は非常に疎水性が高いため、透明コート層形成用塗布液の塗布・乾燥時にその一部が酸化ケイ素を主成分とする透明コート層の外表面に配向し、その配向した長鎖アルキル基の作用で被膜の潤滑性を高めることができる。そして、被膜の潤滑性が高まることから、微細な凹凸が透明コート層表面に仮に存在してもそのスクラッチ強度を向上できるものと考えられる。

【0036】ここで、上記長鎖アルキル基は、その炭素数が7~30であることを要する（請求項1）。炭素数が7未満であると、透明コート層外表面への上記配向が少ないばかりか、仮に配向しても長鎖アルキル基の持つ潤滑作用自体が不十分となり、スクラッチ強度を向上させる効果が少なく実用的でないからである。また、上記炭素数が30を超えると、長鎖アルキル基を有するアルキル基含有化合物の透明コート層形成用塗布液に対する溶解性や透明コート層形成用塗布液の塗布性に問題を引き起こす可能性があり好ましくないからである。

【0037】また、上記アルキル基含有化合物が、分子内に加水分解性アルコキシシリル基またはこの基が加水分解して生成した官能基 $[-SiR^1X(OR^2)_Y]$ 、 R^1 および $R^2: C_nH_{2n+1}$ 、 $n=0\sim4$ 、 $X=0\sim2$ 、 $Y=3-X$ を有すると、上記加水分解したアルコキシシリル基がシリカと強力に結合するため、透明コート層表面に配向した長鎖アルキル基部分と酸化ケイ素のバインダーマトリックスとの結合が強固になる。

【0038】例えば、以下の比較例1において金-銀2成分系微粒子と酸化ケイ素バインダーマトリックスから成る透明2層膜の鉛筆硬度が6Hなのに対し、 n -デシル基 ($C_{10}H_{21}$ -) とトリメチルシリル基 $[-Si(OR^2)_3]$ （実際には、透明コート層形成用塗布液中で加水分解された基 $[-Si(OH)_3]$ が生じている）を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスが適用された実施例1の透明2層膜の場合には8Hの鉛筆硬度となり、優れたスクラッチ強度を示している。

【0039】ここで、透明コート層形成用塗布液内における炭素数7~30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物の配合割合は、シリカゾルから成る無機バインダー100重量部に対しアルキル基含有化合物0.1~20重量部がよく、好ましくは0.3~10重量部がよい。上記アルキル基含有化合物が0.1重量部未満だと上記長鎖アルキル基の効果が十分でなく、20重量部を超えるとバ

インダーマトリックス自体の強度が低下するため好ましくない。

【0040】また、本発明における上記導電性微粒子はその平均粒径が1~100nmであることを要する（請求項1）。1nm未満の場合、この微粒子の製造は困難であり、100nmを超えると、形成される透明導電層において可視光線の散乱が大きくなるため膜のヘーズ値が高くなり過ぎてしまい実用的でないからである。

【0041】尚、ここで言う平均粒径とは、透過電子顕微鏡（TEM）で観察される微粒子の平均粒径を示している。

【0042】そして、本発明の透明導電層形成用塗液に含まれる上記導電性微粒子には透明導電性酸化物微粒子または／および貴金属微粒子が適用され（請求項2、7）、上記透明導電性酸化物微粒子にはインジウム錫酸化物または錫アンチモン酸化物導電性酸化物微粒子（請求項3、8）が、また、上記貴金属微粒子には、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムから選択された貴金属の微粒子、これら貴金属の合金微粒子、あるいは、銀を除く上記貴金属により表面がコートされた貴金属コート銀微粒子のいずれかを適用することができる（請求項4、9）。

【0043】ここで、銀、金、白金、ロジウム、パラジウムなどの比抵抗を比較した場合、白金、ロジウム、パラジウムの比抵抗は、それぞれ10.6、5.1、10.8 $\mu\Omega \cdot cm$ で、銀、金の1.62、2.2 $\mu\Omega \cdot cm$ に比べて高いため、表面抵抗の低い透明導電層を形成するには銀微粒子や金微粒子を適用した方が有利と考えられる。

【0044】但し、銀微粒子が適用された場合、硫化や食塩水による劣化が激しいという耐候性の面から用途が制限され、他方、金微粒子が適用された場合には上記耐候性の問題はなくなるが、コスト面を考慮すると必ずしも最適とは言えない。

【0045】そこで、銀微粒子の表面に銀以外の貴金属をコーティングした微粒子を用いることもできる。例えば、本発明者は、表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた平均粒径1~100nmの貴金属コート銀微粒子（請求項5、10）を適用した透明導電層形成用塗液とその製造方法を既に提案している（特開平11-228872号公報および特願平11-366343号明細書参照）。

【0046】尚、上記貴金属コート銀微粒子において、白金の電気抵抗は上述したように銀、金に比べて若干高いため、透明導電膜の表面抵抗としては、 $Ag-Pt$ 系、 $Ag-Au-Pt$ 系に比べ $Ag-Au$ 系が好ましい。しかし、金若しくは白金単体または金と白金の複合体材料は上記銀微粒子表面のコーティング層として適用されていることから、上記 $Ag-Pt$ 系や $Ag-Au-Pt$ 系を適用しても、銀の良好な導電性を活用レベル以

下となる程に著しく損なうこともない。

【0047】次に、上記貴金属コート銀微粒子において、金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング量は、銀100重量部に対し5重量部以上1900重量部の範囲に設定することが好ましく、さらに好ましくは100重量部以上900重量部の範囲に設定するとよい。金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング量が5重量部未満だと、紫外線等の影響による膜劣化が起こり易くコーティングの保護効果が見られず、逆に、1900重量部を越えると貴金属コート銀微粒子の生産性が悪化すると共にコスト的にも難があるからである。

【0048】そして、銀微粒子の表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体をコーティングすると、貴金属コート銀微粒子内部の銀が金若しくは白金単体または金と白金の複合体により保護されるため、耐候性、耐薬品性、耐紫外線性等が著しく改善される。

【0049】次に、本発明において用いられる貴金属微粒子、透明導電性酸化物微粒子が導電性微粒子として適用された透明導電層形成用塗液は、例えば、それぞれ以下の方法でこれを製造することができる。

【0050】すなわち、貴金属微粒子が適用された透明導電層形成用塗液については、既知の方法【例えば、Carey-Lea法、Am. J. Sci., 37, 47 (1889)、Am. J. Sci., 38 (1889)】により、銀微粒子のコロイド分散液を調製した後、この分散液にヒドラジン等の還元剤と金酸塩の溶液を加えることにより、銀微粒子に対し金のコーティングを行い、貴金属コート銀微粒子分散液が得られる。尚、必要により、金コーティング工程で、銀微粒子のコロイド分散液、金酸塩溶液の一方、又は双方に少量の分散剤を加えてもよい。

【0051】この後、透析、電気透析、イオン交換、限外ろ過等の方法で、分散液内の電解質濃度を下げることが好ましい。これは、電解質濃度を下げないとコロイドは電解質で一般に凝集してしまうからであり、この現象は、Schulze-Hardy則としても知られている。

【0052】そして、最終的には、貴金属コート銀微粒子分散液からの濃縮脱水、有機溶剤等の添加による成分調整（微粒子濃度、水分濃度等）等がなされ貴金属コート銀微粒子含有塗液が調製される。

【0053】また、透明導電性酸化物微粒子が適用された透明導電層形成用塗液については、溶媒にインジウム錫酸化物（ITO）微粒子、アンチモン錫酸化物（ATO）微粒子等の透明導電性酸化物微粒子と分散剤を加えた後、ペイントシェーカー、ビーズミル、超音波等を用いて分散処理を行い導電性酸化物微粒子分散液を得る。この分散液に有機溶剤等を添加して成分調整（微粒子濃度等）等を行い、透明導電性酸化物微粒子を含有する透明導電層形成用塗液が調製される。

【0054】このようにして調製された貴金属微粒子ま

たは透明導電性酸化物微粒子等の導電性微粒子が含まれた透明導電層形成用塗液を用いて透明基板上に上記透明2層膜を形成するには以下の方法でこれを行うことができる。

【0055】すなわち、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1~100nmの導電性微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板上にスプレーコート、スピンコート、ワイヤーバーコート、ドクターブレードコート等の手法にて塗布し、必要に応じて乾燥した後、炭素数7~30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれたシリカゾルを主成分とする透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートする。

【0056】次に、オーバーコートした後、例えば50~250℃程度の温度で加熱処理を施しオーバーコートした透明コート層形成用塗布液の硬化を行って上記透明2層膜を形成する（請求項6）。

【0057】ここで、上記アルキル基含有化合物が含まれたシリカゾルを主成分とする透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートした際、予め塗布された導電性微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液により形成された導電性微粒子層の間に、オーバーコートした上記シリカゾル液（炭素数7~30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれたこのシリカゾル液は加熱処理により上記アルキル基を含む酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスとなる）がしみ込み、最終的にバインダーマトリックスが基板および導電性微粒子と強固に結合することで、導電性の向上、被膜強度の向上、耐候性の一層の向上が同時に達成される。

【0058】また、透明2層膜の反射率は、導電性微粒子がバインダーマトリックス中に分散された透明導電層と透明コート層の透明2層膜構造により、透明2層膜の反射率を大幅に低下できる。

【0059】そして、上記透明2層膜の反射、透過等の光学特性は、長鎖アルキル基を含まない酸化ケイ素のバインダーマトリックスを用いても、上記長鎖アルキル基を含んだ場合と同様の優れた特性を示す。この理由については、長鎖アルキル基を酸化ケイ素のバインダーマトリックスへ導入しても、バインダーマトリックスの光学定数がほとんど変化しないためと考えられる。

【0060】ここで、炭素数7~30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれたこのシリカゾルとしては、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルメチルジメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン等のアルキル

基含有シリコン化合物とオルトアルキルシリケートに水や酸触媒を加えて加水分解し脱水縮重合を進ませた重合物、あるいは、既に4〜5量体まで重合を進ませた市販のアルキルシリケート溶液に水や酸触媒を加えてさらに加水分解と脱水縮重合を進行させた重合物（シリカゾル）に上記アルキル基含有シリコン化合物を添加した混合物等を利用することができる。

【0061】上記アルキル基含有シリコン化合物のアルコキシシリル基部分は、シリカゾルに添加されると数時間〜数日以内には加水分解されるが、上記透明コート層形成用塗布液はこの加水分解後に用いることが好ましい。尚、脱水縮重合が進行すると、溶液粘度が上昇して最終的には固化してしまうので、脱水縮重合の度合いについては、ガラス基板やプラスチック基板等の透明基板上に塗布可能な上限粘度以下のところに調製する。ただし、脱水縮重合の度合いはそれ以下のレベルであれば特に指定されない。

【0062】そして、上記長鎖アルキル基を含むアルキルシリケート加水分解重合物は、透明2層膜の加熱焼成時に脱水縮重合反応がほぼ完結して、硬いシリケート膜（炭素数7〜30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスを主成分とする膜）になる。

【0063】尚、炭素数7〜30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれた上記シリカゾルに、弗化マグネシウム微粒子、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等を加え、透明コート層の屈折率を調節して透明2層膜の反射率を変えることも可能である。

【0064】また、上記透明導電層の形成工程において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1〜100nmの導電性微粒子に加え、バインダーマトリックスを構成する無機バインダー成分としてのシリカゾル液を配合した透明導電層形成用塗液を用いてもよい（請求項11）。この場合も、シリカゾル液が含まれる透明導電層形成用塗液を塗布し、必要に応じて乾燥させた後に透明コート層形成用塗布液を上述した手法によりオーバーコートすることで、同様の透明2層膜が得られる。

【0065】さらに、上記透明導電層の形成工程において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1〜100nmの導電性微粒子に加え、高分子樹脂を配合した透明導電層形成用塗液を用いてもよい。高分子樹脂を添加すると、透明導電層形成用塗液中の導電性微粒子が安定化され、透明導電層形成用塗液のポットライフを長くすることが可能となる。但し、得られる透明導電膜の強度、耐候性が若干悪くなる傾向があるため、適用に際しては注意を要する。

【0066】また、上記透明2層膜の透過率を100%より低い所定範囲（40〜75%）に調整して表示画面を見やすくするため、上記透明導電層形成用塗液に着色

顔料微粒子等を配合してもよい。上記有色顔料微粒子には、例えば、カーボン、チタンブラック、窒化チタン、複合酸化物顔料、コバルトバイオレット、モリブデンオレンジ、群青、紺青、キナクリドン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料およびフタロシアニン系顔料等から選択された1種以上の微粒子を用いることができる。

【0067】以上説明したように、本発明に係る透明導電性基材は従来よりも優れた被膜強度と耐候性を有し、優れた反射防止効果と透過光線プロファイルを有すると共に、帯電防止若しくは電界シールド効果を有するため、例えば、CRT、プラズマディスプレイパネル（PDP）、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、液晶ディスプレイ（LCD）等表示装置の前面板等に用いることができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、本文中の「%」は、透過率、反射率、ヘーズ値の（%）を除いて「重量%」を示し、また「部」は「重量部」を示している。

【0069】【実施例1】前述のCarey-Lea法により銀微粒子のコロイド分散液を調製した。

【0070】具体的には、9%硝酸銀水溶液33gに、23%硫酸鉄（II）水溶液39gと37.5%クエン酸ナトリウム水溶液48gの混合液を加えた後、沈降物をろ過・洗浄した後、純水を加えて、銀微粒子のコロイド分散液（Ag：0.15%）を調製した。

【0071】この銀微粒子のコロイド分散液60gに、ヒドラジン1水和物（ $N_2H_4 \cdot H_2O$ ）の1%水溶液8.0g、金酸カリウム〔 $KAu(OH)_4$ 〕水溶液（Au：0.075%）480gと1%高分子分散剤水溶液0.2gの混合液を攪拌しながら加え、貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液を得た。

【0072】この貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液をイオン交換樹脂（三菱化学社製商品名ダイヤイオンSK1B、SA20AP）で脱塩した後、限外ろ過を行い、得られた貴金属コート銀微粒子の濃縮液に、エタノール（EA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）、ジアセトンアルコール（DAA）、ホルムアミド（FA）を加え、貴金属コート銀微粒子が含まれた透明導電層形成用塗液（Ag：0.08%、Au：0.32%、水：10.7%、EA：53.8%、PGM：25%、DAA：10%、FA：0.1%）を得た。

【0073】得られた透明導電層形成用塗液を透過電子顕微鏡で観察した結果、貴金属コート銀微粒子の平均粒径は、7.5nmであった。

【0074】次に、この透明導電層形成用塗液を、40

℃に加熱されたガラス基板（厚さ 3 mm のソーダライムガラス）上に、スピコート（150 rpm, 60 秒間）した後、続けて、透明コート層形成用塗布液をスピコート（150 rpm, 60 秒間）し、さらに、180℃、20 分間硬化させて、貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 1 に係る透明導電性基材を得た。

【0075】ここで、上記透明コート層形成用塗布液は、以下のようにして得ている。

【0076】まず、メチルシリケート 51（コルコート社製商品名）を 19.6 部、エタノール 57.8 部、1%硝酸水溶液 7.9 部、純水 14.7 部を用いて、SiO₂（酸化ケイ素）固形分濃度が 10% で、重量平均分子量が 1190 のものを調製し、最終的に、SiO₂ 固形分濃度が 0.8% となるようにイソプロピルアルコール（IPA）と n-ブタノール（NBA）の混合物（IPA/NBA=3/1）により希釈してシリカゾル液を得た。このシリカゾル液に、シリカゾル液中の無機バインダー（SiO₂）100 重量部に対し n-デシルトリメトキシシラン [C₁₀H₂₁Si(OCH₃)₃] が 0.3 重量部となるように添加して透明コート層形成用塗布液を得た。

【0077】そして、ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性（表面抵抗、可視光線透過率、透過率の標準偏差、ヘイズ値、ボトム反射率/ボトム波長、鉛筆硬度）を以下の表 1 に示す。

【0078】尚、上記ボトム反射率とは透明導電性基材の反射プロファイルにおいて極小の反射率をいい、ボトム波長とは反射率が極小における波長を意味している。

【0079】また、上記鉛筆硬度は、透明 2 層膜表面に荷重 1 kg 下、H~9H の硬度の鉛筆でラインを引き、擦傷を観察して評価した。

【0080】また、表 1 において可視光線波長域（380~780 nm）の 5 nm おきの各波長における透明基板（ガラス基板）を含まない透明 2 層膜だけの透過率は、以下の様にして求められている。すなわち、

透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率 (%) = [(透明基板ごと測定した透過率) / (透明基板の透過率)] × 100

ここで、本明細書においては、特に言及しない限り、透過率としては、透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率の値を用いている。

【0081】また、透明 2 層膜の表面抵抗は、三菱化学（株）製の表面抵抗計ロレスタ AP（MCP-T400）を用い測定した。

【0082】また、上記ヘイズ値と可視光線透過率は、村上色彩技術研究所製ヘイズメーター（HR-200）

を用いて測定し、上記反射率と透過率の標準偏差は、日立製作所（株）製分光光度計（U-4000）を用いて測定した。また、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子の粒径は日本電子製の透過電子顕微鏡で評価している。

【0083】【実施例 2】実施例 1 における透明コート層形成用塗布液を、シリカゾル液中の無機バインダー（SiO₂）100 重量部に対し n-デシルトリメトキシシランが 1.0 重量部となるように添加して得た以外は実施例 1 と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 2 に係る透明導電性基材を得た。

【0084】ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の上記膜特性を以下の表 1 に示す。

【0085】【実施例 3】実施例 1 における透明コート層形成用塗布液を、シリカゾル液中の無機バインダー（SiO₂）100 重量部に対し n-デシルトリメトキシシランが 5.0 重量部となるように添加して得た以外は実施例 1 と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 3 に係る透明導電性基材を得た。

【0086】ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の上記膜特性を以下の表 1 に示す。

【0087】【実施例 4】実施例 2 において、透明導電層形成用塗液 100 重量部にアクリル系高分子樹脂 0.01 重量部を添加した以外は実施例 2 と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子、高分子樹脂と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 4 に係る透明導電性基材を得た。

【0088】ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の上記膜特性を以下の表 1 に示す。

【0089】【実施例 5】実施例 1 における透明コート層形成用塗布液を、シリカゾル液中の無機バインダー（SiO₂）100 重量部に対し n-オクチルトリメトキシシラン [C₈H₁₇Si(OCH₃)₃] が 0.5 重量部となるように添加して得た以外は実施例 1 と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 5 に係る透明

導電性基材を得た。

【0090】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0091】【実施例6】実施例1における透明コート層形成用塗布液を、シリカゾル液中の無機バインダー (SiO_2) 100重量部に対しn-オクチルトリメトキシシランが1.0重量部となるように添加して得た以外は実施例1と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例6に係る透明導電性基材を得た。

【0092】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0093】【実施例7】実施例1における上記透明コート層形成用塗布液を、シリカゾル液中の無機バインダー (SiO_2) 100重量部に対しn-ヘキサデシルトリメトキシシラン [$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] が1.0重量部となるように添加して得た以外は実施例1と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例7に係る透明導電性基材を得た。

【0094】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0095】【実施例8】平均粒径30nmのITO微粒子 (SUFP-HX、住友金属鉱山(株)製) 20.0gと分散剤1.5gをエタノール78.5gと混合した後、ジルコニアビーズとともにペイントシェーカー分散を行い、分散粒径105nmのITO微粒子分散液を得た。

【0096】このITO微粒子分散液にエタノール (EA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM)、ジアセトンアルコール (DAA)、を加え、ITO微粒子が含まれた透明導電層形成用塗液 (ITO: 2.0%、EA: 82.8%、PGM: 10.0%、DAA: 5.0%) を得た。

【0097】そして、実施例2において透明導電層形成用塗液として上記ITO微粒子が含まれた透明導電層形成用塗液を用いた以外は実施例2と同様に行い、導電性微粒子であるITO微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例8に係る透明導電性基材を得た。

【0098】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0099】【比較例1】実施例1において透明コート層形成用塗布液として、長鎖アルキル基含有シリコン化合物 (n-デシルトリメトキシシラン) が添加されていないシリカゾル液を用いた以外は実施例1と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例1に係る透明導電性基材を得た。

【0100】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0101】【比較例2】実施例4において透明コート層形成用塗布液として、長鎖アルキル基含有シリコン化合物 (n-デシルトリメトキシシラン) が添加されていないシリカゾル液を用いた以外は実施例4と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子、高分子樹脂と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例2に係る透明導電性基材を得た。

【0102】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0103】【比較例3】実施例1において透明コート層形成用塗布液を、シリカゾル液中の無機バインダー (SiO_2) 100重量部に対しn-ヘキサシルトリメトキシシラン [$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] が1.0重量部となるように添加して得た以外は実施例1と同様に行い、導電性微粒子である貴金属コート銀微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、長鎖アルキル基が含まれた酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例3に係る透明導電性基材を得た。

【0104】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を以下の表1に示す。

【0105】【比較例4】実施例8において透明コート層形成用塗布液として、長鎖アルキル基含有シリコン化合物 (n-デシルトリメトキシシラン) が添加されていないシリカゾル液を用いた以外は実施例8と同様に行い、導電性微粒子であるITO微粒子と酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例4に係る透明導電性基材を得た。

【0106】ガラス基板上に形成された透明2層膜の上記膜特性を表1に示す。

【0107】

【表1】

実施例	微粒子 の種類	金含有量	透明コート層形成用塗布液		表面抵抗 (Ω/\square)	可視光線 透過率 (%)	透過率の 標準偏差 (注3)	ヘーズ 値(%)	ボトム反射率 (%)/ボトム減長 (nm)	鉛筆硬度
			アルキル基含有化合物	700nm以上の長鎖アルキル基(注1)						
実施例1	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	0.3	80.5	1.42	0.1	0.04/570	8H
実施例2	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	1.0	80.1	1.46	0.1	0.09/575	8H
実施例3	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	5.0	80.9	1.50	0.1	0.12/575	8H
実施例4	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	1.0	80.3	1.51	0.1	0.18/565	8H
実施例5	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	0.5	79.9	1.53	0.1	0.03/570	8H
実施例6	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	1.0	80.5	1.45	0.1	0.08/580	8H
実施例7	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	1.0	81.3	1.40	0	0.22/560	8H
実施例8	ITO	—	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	1.0	100	—	0.1	0.83/595	9H
比較例1	Ag-Au	80重量%	なし	-Si(OR) ₃	0	80.6	1.45	0.1	0.16/570	6H
比較例2	Ag-Au	80重量%	なし	-Si(OR) ₃	0	80.8	1.52	0.1	0.17/565	3H
比較例3	Ag-Au	80重量%	$C_{12}H_{25}$	-Si(OR) ₃	1.0	80.1	1.47	0.1	0.08/565	6H
比較例4	ITO	—	なし	-Si(OR) ₃	0	100	—	0.1	0.85/590	7H

注1：Rはメチル基

注2：無機バインダー（ SiO_2 ）100重量部に対するアルキル基含有化合物の重量部

注3：可視光線波長域（380～780nm）の6nmおきの各波長における透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率(%)に対する値である。

筆硬度については、比較例1～3に係る透明2層膜の値（3H～6H）よりも優れており、実施例8と比較例4の比較においても同様であった。

【0110】すなわち、各実施例において透明コート層に炭素数7～30の長鎖アルキル基が導入されたことにより、透明2層膜の被膜強度が大幅に改善されていることが確認される。

(2) また、上記耐薬品試験の結果から、実施例1～7に係る透明2層膜は透明コート層に炭素数7～30の長鎖アルキル基が導入されても比較例1～3に係る透明2層膜の値と同様に優れた耐候性を有していることも確認される。

【0111】

【発明の効果】請求項1～5記載の発明に係る透明導電性基材によれば、透明2層膜の一方を構成する透明コート層が、炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスを主成分としているため、従来の透明導電性基材に比べて優れた被膜強度（スクラッチ強度）を有し、かつ、良好な導電性、耐候性、優れた反射防止効果を有している。

【0112】また、請求項6～11記載の発明に係る透明導電性基材の製造方法によれば、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1～100nmの導電性微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を透明基板上に塗布し、次いで、炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物が含まれたシリカゾルから成る無機バインダーを主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理しているため、請求項1～5に係る透明導電性基材を低コストでかつ簡便に製造できる効果を有している。

【0113】また、請求項12～13記載の発明に係る透明コート層形成用塗布液によれば、溶媒、シリカゾルから成る無機バインダー、および、炭素数7～30の長鎖アルキル基から選択された1種類以上のアルキル基を有するアルキル基含有化合物を主成分とし、上記無機バインダーとアルキル基含有化合物の配合割合が、無機バインダー100重量部に対しアルキル基含有化合物0.1～20重量部に設定されているため、請求項1～5に係る透明導電性基材の製造に適用できる効果を有している。

【0114】更に、請求項14記載の発明に係る表示装置によれば、前面板として請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明2層膜側を外面にして組込まれているため、表示画面の表面反射が抑制されかつ高い帯電防止若しくは電界シールド効果を具備している。

「耐薬品試験」実施例1～7に係る透明導電性基材と比較例1～3に係る透明導電性基材を、5%食塩水に24時間浸漬し、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明2層膜の表面抵抗値、膜の外観を調べたが、変化は見られなかった。

【0108】「評価」

(1) 表1に示された結果から明らかなように、実施例1～7に係る透明2層膜の表面抵抗（ Ω/\square ）と可視光線透過率は、比較例1～3に係る透明2層膜の値と同様に、非常に優れた特性を示している。また、実施例8と比較例4の比較においても同様である。

【0109】次に、実施例1～7に係る透明2層膜の鉛

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 C	3/06	C 0 9 C	3/06
C 0 9 D	5/24	C 0 9 D	5/24
	7/12		7/12
	183/00		183/00
H 0 1 B	1/20	H 0 1 B	1/20
	1/22		1/22
	5/00		5/00
// H 0 5 B	33/28	H 0 5 B	33/28

Fターム(参考) 3K007 AB18 CA01 CB01 FA01
 4F100 AA17B AA20B AA20C AA28B
 AA29B AB24B AG00 AR00A
 BA03 BA07 BA10A BA10C
 DE01B EH46 EH46B EH462
 EH81 EJ422 GB41 JD08
 JG01B JG03 JM01B JM01C
 JN01A JN01B JN01C JN06
 YY00B YY00C
 4J037 AA04 AA06 AA08 CA03 CC28
 DD05 DD12 EE03 EE28 EE43
 FF11
 4J038 DL031 HA066 HA166 KA08
 KA15 NA11 NA20 PB08 PB09
 5G301 DA02 DA03 DA05 DA11 DA12
 DA23 DA33 DA42 DD02
 5G307 AA08 FA01 FB01 FB02 FC01
 FC03